

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 30 073 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 K 5/06**  
F 28 D 20/02

②① Aktenzeichen: 196 30 073.8  
②② Anmeldetag: 25. 7. 96  
④③ Offenlegungstag: 29. 1. 98

DE 196 30 073 A 1

⑦① Anmelder:

Bayerisches Zentrum für Angewandte  
Energieforschung eV, 97074 Würzburg, DE

⑦④ Vertreter:

Kuhnen, Wacker & Partner, Patent- und  
Rechtsanwälte, 85354 Freising

⑦② Erfinder:

Satzger, Peter, 86899 Landsberg, DE; Eska, Benedikt,  
85748 Garching, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

US 45 72 864

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ System zur Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherverbund aus gepreßtem Graphitexpandat und einem fest-flüssig Phasenwechselmaterial

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherverbund und die Herstellung dieses Verbundes. Der Verbund besteht aus einer Matrix aus gepreßten Graphitexpandat und einem fest-flüssig Phasenwechselmaterial (PCM) als Speichermedium. Die Matrix wird durch Vakuumimprägnierung mit dem flüssigen PCM beladen.

DE 196 30 073 A 1

stellen. So ist, wie oben beschrieben, bei der Polymermatrix die Auswahl an möglichen PCMs stark eingeschränkt. Hingegen unterliegt die Graphitmatrix nicht diesen Einschränkungen, wodurch eine Speicherauslegung stark vereinfacht wird.

Durch die oben beschriebene Begrenzung der Beladung der Matrix mit dem PCM auf vorzugsweise 90% ergibt sich, wie Abb. 2 zeigt, daß die Poren in der Matrix nur teilweise gefüllt sind. Die Graphitmatrix zeichnet sich durch eine Anisotropie sowohl in der Struktur, als auch in der Elastizität aus. Dadurch ist es möglich, daß senkrecht zur Vorzugsrichtung der Graphitschichten eine Ausdehnung der Poren auf Kosten anderer, nicht oder nur teilweise gefüllter Poren möglich ist. Dadurch ergibt sich eine große Toleranz der Matrix gegenüber einer Expansion des PCM's.

Durch diese hohe Elastizität des Speicherverbundes ergibt sich ein großer Vorteil für die Anwendung: Ist die Elastizität so groß, daß die Schwellung des PCM (z. B. Wasser/Eis 8%) vollständig intern durch den Verbund aufgefangen werden kann, wie es bei dieser Erfindung der Fall ist, kann, im Gegensatz zu z. B. heute käuflichen Eisspeichern zur Speicherung von Kälte, auf aufwendige Regelungstechnik zur Verhinderung der vollständigen Kristallisation verzichtet werden, da auch eine vollständige Kristallisation des Speichers nicht zur Zerstörung des Speichers bzw. Speicherbehälters selbst führt.

Überdies kann die bei den PCMs als kritisch anzusehende, aber notwendige Unterkühlung zur Kristallkeimbildung durch diesen neuen Speicherverbund stark reduziert werden. Dadurch kann bei der Wärmeabgabe vom Speicher eine höhere Temperatur erzielt bzw. angelegt werden, was im Falle eines Kältespeichers zur Beladung eine geringere erforderliche Kälteleistung und im Falle eines Wärmespeichers eine höhere Nutztemperatur bedeutet. Im Gegensatz zu den meist vorgeschlagen Zusätzen als Keimbildner der Phasenumwandlung kann in dieser Matrix das reine PCM verwendet werden. Eine Entmischung, wie sie bei Zugabe von Keimbildnern oft auftritt, ist daher nicht möglich.

### Beispiele

Die folgenden Beispiele 1 bis 4 zeigen Versuche mit Wasser als PCM. Wasser hat als Kältespeichermittel viele Vorteile, wie insbesondere eine hohe Speicherdichte, jedoch zwei große Nachteile, nämlich eine Volumenzunahme von 8% beim Phasenwechsel von flüssig zu fest und eine für diesen Phasenwechsel nötige Unterkühlung von ca. 10 K. Deshalb war der Einsatz in kleinen kompakten Kältespeichern bisher sehr schwierig. Wie folgende Beispiele zeigen, können beide Nachteile durch die Erfindung vermieden bzw. entscheidend gemildert werden.

#### Beispiel 1

Es wurde expandiertes Graphit mit einer Schüttdichte von 2 g/l auf zylindrische Tabletten (Durchmesser: 42 mm; Höhe: 10 mm) verpreßt mit Raumdichten, d. h. Masse pro Bauvolumen, von 36 g/l bis 122 g/l. Die Tabletten wurden bis zu einem Druck von  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar evakuiert und anschließend mit dem PCM — destilliertes Wasser — befüllt, so daß eine durchschnittliche Beladung mit Wasser erreicht wurde, die einer Wasser-Raumdicke von 660 g/l entspricht.

Die Verbünde wurden bei  $-23^{\circ}\text{C}$  eingefroren und anschließend wieder aufgetaut. Es zeigte sich, daß die Speicherverbünde mit einer Graphitraumdichte bis 75 g/l durch den Gefriervorgang zerstört wurden. Hingegen blieben Speicherverbünde mit über 75 g/l Raumdichte stabil. Auch nach mehrmaligen vollständigen Be- und Entladen des Speichers konnte kein negativer Einfluß auf die Stabilität der Graphitmatrix festgestellt werden.

#### Beispiel 2

Es wurden Preßlinge analog zu Beispiel 1 hergestellt, jedoch war die Raumdichte des Graphits 100 g/l, die Wasserbeladung zeigt Tab. 1, ebenso wie die Drücke, die an die Tabletten axial angelegt wurden.

Die Speicherverbünde wurden jeweils bei  $-23^{\circ}\text{C}$  eingefroren und ihre Abmessungen danach mit ihren ursprünglichen Abmessungen verglichen. In Tabelle 1 sind die Parameter und die Ergebnisse zusammengefaßt.

Daten der Volumenausdehnung

nach Imprägnierung Wasser Raumdicke g/l	Porosität %	Belastung/ Überdruck bar	Ausdehnung	
			radial %	axial %
600	35,5	0	< 0,5	4
700	26	0	< 0,5	4
600	35,5	0,1	< 0,5	1,5
700	26	0,1	< 0,5	1,5
700	26	1	< 0,5	< 0,5
800	15,5	1	< 0,5	< 0,5
1000	0	0		8

Bei externen axialen Drücken von 1 bar kann keine axiale Ausdehnung mehr gemessen werden. Damit wurde

CaBr <sub>2</sub>	NaCl	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaF	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
CaCl <sub>2</sub>	NaOH	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5
KF	NaOH·3.5H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
KCl	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>	10
KF·4H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LiNO <sub>3</sub>	
LiClO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15
MgSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NaNO <sub>3</sub>	
MgCl	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
ZnCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20
ZnSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
Ba(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> F	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25
H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Essigsäure	
SO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Acetate	30

12. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM aus einem eutektischen oder kongruent schmelzenden Gemisch einer oder mehrerer der folgenden Komponenten besteht:

Parafine, Fettsäuren, Oligomere, Glykole, Alkohole, Caprylsäure.

13. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM eine Chlatriate bildende Substanz ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

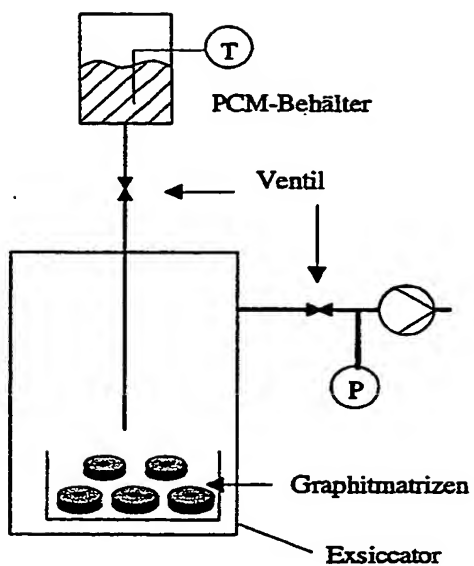


Abbildung 1